



SULL' AZIONE  
DELLA P-TOLUIDINA E DELL'ANILINA  
SULLA FLOROGLUCINA

---

DISSERTAZIONE INAUGURALE

PRESENTATA DA

GAETANO MINUNNI

all'Ill.ma Facoltà delle Scienze

DELL'UNIVERSITA' DI BASILEA

PER OTTENERE LA LAUREA

IN CHIMICA



PALERMO

TIPOGRAFIA DELLO STATUTO

1890





AL

Prof. Dott. Vittorio Merz

DEDICA

L'ALLIEVO RICONOSCENTE.



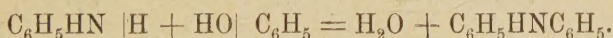
# Sull'azione della p-toluidina e dell'anilina sulla floroglucina (1).

## INTRODUZIONE.

Fino a pochi anni fa si credeva generalmente che l'ammoniaca non esercitasse che un'azione debolissima sui fenoli, specialmente su quelli monovalenti.

Le esperienze di Laurent e di Bolley avevano provato infatti che il fenolo fornisce tracce piccolissime di anilina, quando viene riscaldato, anche a temperatura molto elevata, con ammoniaca acquosa o con quella alcoolica.

Risultati ben diversi ottennero però Merz e Weith (2), studiando l'azione dell'ammoniaca e delle ammoniache sostituite sui fenoli monovalenti in presenza di sostanze disidratanti. Avendo osservato che l'acido fenico, riscaldato con cloruro di zinco, subiva un processo di eterificazione, essi furono indotti a ricercare se anche uno degli atomi d'idrogeno del gruppo ammidico, in presenza di sostanze disidratanti, poteva essere sostituito da un resto fenico in virtù di reazioni analoghe alla seguente:



L'esperienza provò che riscaldando anilina e fenol in presenza

(1) Le ricerche esposte in questa memoria furono eseguite durante l'anno accademico 1887-88, nel laboratorio di chimica generale dell'Università di Zurigo dietro proposta del mio illustre maestro il Prof. Dottor V. Merz, al quale esprimo pubblicamente la mia profonda riconoscenza per l'aiuto di cui mi fu largo durante l'esecuzione del lavoro.

In una breve nota pubblicata nei rendiconti della Società Chimica Tedesca (Berichte etc. XXI, pag. 1984) comunicai già una parte dei risultati ottenuti, quella parte cioè che riguarda il tritoliltriainmidobenzolo, il trifeniltriainmidobenzolo ed i loro derivati.

Palermo, Aprile 1890.

G. M.

(2) Berichte ecc, t. XIII, 1298.

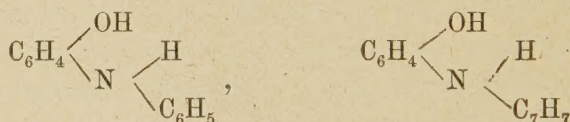
di cloruro di zinco in tubi chiusi a 250° si formava realmente di-fenilammina; dal fenol con cloruro di zinco ammoniacale a 300° si ottenne anilina; dal  $\beta$ -naftol con anilina si formò fenil- $\beta$ -naftilammina, dal  $\beta$ -naftol e cloruro di zinco ammoniacale a 210° si otteneva un miscuglio di mononaftilammina e dinaftilammina.

È bene però osservare fin d'ora che in tutte queste reazioni dei fenoli monovalenti la trasformazione di questi in ammine non è mai completa.

Benz (1) trovò in seguito che l' $\alpha$ -naftol si comporta col cloruro di calcio ammoniacale affatto analogamente al  $\beta$ -composto e che impiegando cloruro di zinco si ottiene in maggior quantità l'ammina secondaria.

Lo studio dell'azione dell'anilina, dell'ortotoluidina e della paratoluidina sopra i due naftoli fu intrapreso da Friedländer (2) il quale operando con cloruro di calcio a 280° ottenne le ammine corrispondenti.

I signori Calm (3), Zega ed Hatschek (4) estesero le ricerche anche ai fenoli bivalenti e provarono che facendo agire l'anilina e la p-toluidina sulla resorcina e sull'idrochinone, in presenza di cloruro di calcio, si ottenevano ossiammine della formola



e che operando invece con un miscuglio di cloruro di calcio e cloruro di zinco a 200-210° si riusciva a sostituire anche il secondo ossidrilico e si ottenevano delle diammine aventi la costituzione seguente:



L'azione delle ammine sui fenoli trivalenti non era stata ancora

(1) Berichte, ecc. XVI, 8.

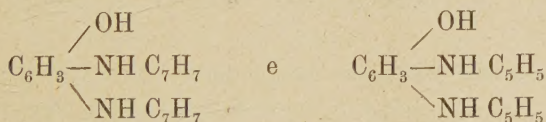
(2) Berichte, ecc. XVI, 2075.

(3) Berichte ecc., XVI, 2786.

(4) Journal f. prak. Chemie, 33, 538.

studiata da nessuno, e l'istituire delle esperienze in proposito non mi sembrò privo d'interesse; queste ricerche sui fenoli trivalenti avrebbero dovuto fornire anzitutto un nuovo materiale di fatti necessario per potere definitivamente affermare con sicurezza che l'energia con cui i fenoli reagiscono con le ammido-basi è tanto più grande, quanto maggiore è il numero dei gruppi ossidrilici che il fenolo contiene. Abbiamo infatti già osservato che anche impiegando il cloruro di zinco ed elevando la temperatura fino a  $300^{\circ}$  non si riesce a trasformare completamente i fenoli monovalenti, mentre che la resorcina e l'idrochinone danno con anilina a  $300^{\circ}$  le due ossidifenilammine *anche senza il disidratante*, e che basta operare in presenza di un miscuglio dei due cloruri ed *alla temperatura di  $200^{\circ}$* , perchè avvenga facilmente la sostituzione di entrambi gli ossidrili.

Ora dalle ricerche che mi permettono esporre in questa memoria risulta che la floroglucina reagisce con le ammido-basi molto più energicamente dei fenoli bivalenti; riscaldata *da sola* a  $200^{\circ}$  con p-toluidina o con anilina scambia colla massima facilità tutti e tre i suoi ossidrili con i resti basici ( $\text{NHC}_7\text{H}_7$ ) ed ( $\text{NHC}_6\text{H}_5$ ) e che fornisce dei monossicomposti dalla formola

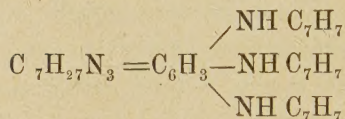


già ad una temperatura inferiore ai  $100^{\circ}$ .

Ciò premesso passo ad esporre dettagliatamente i risultati delle esperienze.

## PARTE PRIMA

## FLOROGLUCINA E P-TOLUIDINA

I. *s-Tri-p-toliltriainmidobenzolo.*

Ho incominciato le ricerche collo studio dell' azione della p-toluidina in eccesso sulla triossibenzina simmetrica (floroglucina), perchè dagli studi anteriori risulta che i derivati della p-toluidina cristallizzano in generale molto più facilmente di quelli dell' anilina.

La floroglucina del commercio adoperata aveva sempre una tinta giallognola e fondeva a 209°; per ottenere da essa il tri-p-toliltriainmidobenzolo seguii il seguente metodo che mi convinsi essere il più adatto dopo numerosi tentativi eseguiti in condizioni diverse.

In un mortaio si mescolò per bene della floroglucina con un grande eccesso di p-toluidina e di cloruro di calcio fuso e polverizzato nel rapporto di una parte in peso di floroglucina per 5 parti di p-toluidina e 5 parti di cloruro, e si riscaldò il miscuglio in tubi chiusi per otto ore alla temperatura di 200-210°. Il contenuto dei tubi, nei quali non si trovò pressione, era diviso in due strati; il superiore si presentava come una massa grigia cristallina, nella quale si potevano scorgere dei cristalli aghiformi; l'inferiore in fondo ai tubi era costituito dal cloruro di calcio in forma di una massa compatta di colore bianco rossastro.

Avevo tentato di estrarre dai tubi il prodotto della reazione fondendolo cautamente sulla lampada, ma abbandonai questo modo di operare, perchè osservai che la sostanza per effetto della fusione si resinifica considerevolmente; val meglio quindi rompere i tubi in pezzi.

L'eccesso di p-toluidina fu eliminato per distillazione con una

corrente di vapor d'acqua; durante l'operazione scaldai moderatamente sopra un bagno di sabbia il matraccio contenente la sostanza; il refrigerante deve contenere naturalmente dell'acqua calda per impedire che la p toluidina si solidifichi.

Dopo la distillazione rimase nel matraccio una massa pastosa, bruna che per raffreddamento si solidificava completamente ed aderiva fortemente alle pareti del recipiente; versai perciò l'acqua e la sostanza in una capsula subito dopo che fu interrotta la distillazione.

Il prodotto greggio insolubile nell'acqua si presentava quasi sempre in forma di granelli bruni ricoperti di materia resinosa; disseccati a  $100^{\circ}$  diventavano friabili e davano una polvere composta di cristalli aghiformi finissimi misti a molta resina.

La sostanza si scioglieva lentamente in molto alcole bollente e cristallizzava per raffreddamento in forma di piccoli aghi bruni; ripetei diverse volte la cristallizzazione dall'alcool facendo bollire preventivamente la soluzione con carbone animale senza potere ottenere dei cristalli incolori.

Per avere una sostanza affatto pura sciolsi il prodotto greggio in benzolo bollente, concentrai la soluzione e la versai ancora calda in un bicchiere a precipitare; il liquido si trasformò sul momento in una densa poltiglia di cristalli aghiformi che furono spremuti fra carta e sciolti nuovamente in benzolo. Aggiungendo alla soluzione un eccesso di ligroina si formò subito un precipitato ficcoso che filtrai e trattai di nuovo nel modo ora indicato; il precipitato cristallino ottenuto dal secondo trattamento fu disseccato su lastre porose di porcellana e sciolto in alcole bollente donde cristallizzò perfettamente incolore e con punto di fusione costante.

L'analisi elementare dimostrò che si era formato realmente il tri-p-toliltriainmidobenzolo.

I. gr. 0,1803 di sostanza fornirono gr. 0,1175 di acqua e gr. 0,5470 di anidride carbonica.

II. gr. 1578 di sostanza diedero 15 cc. di azoto alla temperatura di 12<sup>o</sup>,5 ed a 719 mm. di pressione.

|                   |     | calcolato | trovato % |       |
|-------------------|-----|-----------|-----------|-------|
|                   |     |           | I.        | II.   |
| C <sub>27</sub> = | 324 | 82,44     | 82,75     | —     |
| H <sub>27</sub> = | 27  | 6,88      | 7,21      | —     |
| N <sub>3</sub> =  | 42  | 10,68     | —         | 10,62 |
| <hr/>             |     | <hr/>     |           |       |
| 393               |     | 100,00    |           |       |

Il tri-p-toliltriainmidobenzolo si presenta in forma di piccoli aghi incolori che fondono a 186-187<sup>o</sup>; alla temperatura ordinaria non si scioglie che in tracce nell'alcool; nell'etere e nella benzina si scioglie molto più facilmente. Riscaldato oltre il suo punto di fusione si decompone senza sublimare fornendo p-toluidina che si deposita in forma di lamine sulle pareti fredde del tubo d'assaggio. È insolubile negli alcali anche a caldo, poco solubile in acido cloridrico; si scioglie invece facilmente a freddo in acido solforico concentrato dando una soluzione quasi incolore che riscaldata diventa verde azzurrognola e poi nera se si eleva la temperatura. Aggiungendo alla soluzione incolore in acido solforico del nitrito potassico sciolto anche in detto acido, si ebbe una colorazione verde nerastra che diventava bruna aumentando la dose di nitrito.

Per l'aggiunta di ammoniaca od idrato sodico alla soluzione della base in acido cloridrico si formò un precipitato fioccoso che cristallizzato dall'alcool fondeva a 186-187<sup>o</sup>. Un'esperienza istituita allo scopo di vedere se la base si decomponeva in floroglucina e p-toluidina per l'azione dell'acido cloridrico conc. e bollente, provò che essa non si altera menomamente in questo senso; feci infatti bollire la soluzione cloridrica, l'agitai, dopo il raffreddamento, con etere, svaporai questo a secco, ma non ottenni residuo; svaporai a secco anche la soluzione acida e trovai che il residuo era puramente il cloridrato della base, infatti non si scioglieva affatto in etere e decomposto con acqua forniva il tri-p-toliltriainmidobenzolo che fu riconosciuto al suo punto di fusione.

Nella reazione fra floroglucina e p-toluidina il rendimento in prodotto puro ammontava in media al 40 % della quantità teorica; in un'esperienza ottenni 15 gr. di base per 12 di floroglucina, in un'altra 12 gr. di base per 10 gr. di fenolo. Riscaldando

la floroglucina con p-toluidina a  $210^{\circ}$  senza il cloruro di calcio si ottengono risultati affatto identici, come già osservai nell'introduzione: in un'esperienza fatta escludendo la presenza del disidratante ottenni per 5 gr. di floroglucina gr. 6 di tri-p-toliltri-*ammi*-dobenzolo, vale a dire lo stesso rendimento del 40 % come per le esperienze precedenti.

Operando ad una temperatura superiore ai  $210^{\circ}$ , per esempio a  $270-280^{\circ}$ , la reazione fu troppo violenta, e si ottenne una sostanza nera resinosa ed affatto incristallizzabile.

*Cloridrati*:  $C_{27}H_{27}N_3 \cdot HCl$  e  $C_{27}H_{27}N_3 \cdot 2HCl$ . Dal tri-p-toliltri-*ammi*-dobenzolo potei ottenere due cloridrati di composizione diversa seguendo differenti metodi di preparazione.

Facendo passare una corrente di acido cloridrico secco nella soluzione della base in benzolo si separò istantaneamente una massa fioccosa, in apparenza amorfa e di color giallo chiaro; essa fu rapidamente filtrata, lavata con un miscuglio di benzolo ed acido cloridrico, indi disseccata nel vuoto sulla calce. L'azione dell'acido cloridrico gassoso non deve durare che un paio di minuti, in caso contrario il sale formatosi si decompone completamente trasformandosi in una massa resinosa di consistenza sciroposa.

L'analisi dimostrò che si trattava di un sale monoacido.

gr. 0,1455 di sostanza diedero gr. 0,0495 di cloruro d'argento.

|       | calcolato | trovato per $C_{27}H_{27}N_3 \cdot HCl$ |
|-------|-----------|-----------------------------------------|
| Cloro | 8,26      | 8,38 %                                  |

Facendo invece svaporare lentamente nel vuoto sopra calce la soluzione della base in acido cloridrico concentrato e bollente, ottenni dei bei cristalli gialli aghiformi aggruppati a rami. I risultati dell'analisi di questa sostanza condussero alla formola  $C_6H_3(NHC_7H_7)_3 \cdot 2HCl$ .

I. gr. 0,1428 di sostanza diedero gr. 0,0869 di cloruro d'argento.

II. gr. 0,1346 di sostanza fornirono gr. 0,0823 di cloruro d'argento.

|       | calcolato | trovato |         |
|-------|-----------|---------|---------|
|       |           | I.      | II.     |
| Cloro | 15,24     | 15,05   | 15,12 % |

Entrambi i cloridrati sono pochissimo solubili in alcole e quasi insolubili in etere; trattati con acqua in eccesso si decompongono facilmente; il calore rende la decomposizione più rapida.

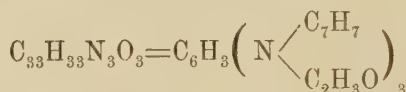
*Cloroplatinato* :  $(C_{27}H_{27}N_3)_2H_2PtCl_6$ . Per ottenerlo mescolai una soluzione alcoolica del tri-*p*-toliltriainmidobenzolo con un eccesso di cloruro platinico sciolto in acido cloridrico; si formò subito un precipitato giallo, granuloso e cristallino che fu disseccato nel vuoto su calce e paraffina, indi analizzato.

La determinazione del platino diede :  
gr. 0,2081 di sostanza fornirono gr. 0,0342 di platino.

|         | calcolato | trovato per $(C_{27}H_{27}N_3)_2H_2PtCl_6$ |
|---------|-----------|--------------------------------------------|
| Platino | 16,26     | 16,43 %                                    |

Il cloroplatinato è insolubile nei solventi ordinari; fatto bollire con acqua si decompone; la sostanza assume un colore grigio ed il liquido diventa acido.

*Triacetiltri-*p*-toliltriainmidobenzolo.*



Per preparare questo derivato riscaldai la triainmidobase per alcune ore a bagno maria con un eccesso di anidride acetica; la sostanza si sciolse completamente dopo pochi minuti di riscaldamento. Versando la soluzione, colorata in rosso bruno, in acqua, precipitò un olio pesante che, dopo il trattamento con carbonato sodico, si rapprese in poco tempo in una massa amorfa, resinosa, bruna e di consistenza pastosa. Feci bollire ripetutamente questa sostanza con etere che sciolse la maggior parte delle materie resinose, lasciando indisciolta una polvere grigia cristallina che si sciolse facilmente in alcole bollente, donde si separò, dopo quattro ore circa in forma di laminette rombiche, microscopiche, raggruppate a granellini. Per facilitare la cristallizzazione è bene aggiungere alcune gocce di acqua alla soluzione alcoolica fino a leggiero intorbidamento. La sostanza pura fonde a 192-193°.

All'analisi diede i risultati seguenti :

- I. gr. 0,1100 di sostanza fornirono gr. 0,0657 di acqua e gr. 0,3080 di anidride carbonica.

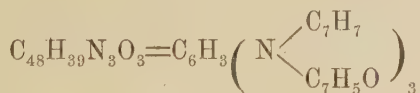
II. gr. 0,1325 di sostanza diedero gr. 0,0774 di acqua e gr. 0,3721 di anidride carbonica.

| calcolato         |            |               | trovato % |       |
|-------------------|------------|---------------|-----------|-------|
|                   |            |               | I.        | II.   |
| C <sub>33</sub> = | 396        | 76,30         | 76,36     | 76,58 |
| H <sub>33</sub> = | 33         | 6,36          | 6,63      | 6,47  |
| N <sub>3</sub> =  | 42         | 8,09          | —         | —     |
| O <sub>3</sub> =  | 48         | 9,25          | —         | —     |
|                   | <u>519</u> | <u>100,00</u> |           |       |

Il triacetiltri-*p*-toliltri-*ammidobenzolo* è insolubile in acqua, pochissimo solubile in etere; si scioglie però con grande facilità in alcole ed in benzina specialmente a caldo. È insolubile negli alcali, si scioglie invece facilmente in acido cloridrico, donde precipita per aggiunta di ammoniaca in forma di aghi microscopici, incolori, raggruppati a fiocchi che cristallizzati dall'alcole, fondavano anche a 192-193°. Il derivato acetilico si scioglie anche in acido solforico concentrato; la soluzione è incolore a freddo, riscaldandola leggermente assume un colore violetto nerastro.

Debbo infine aggiungere che questo derivato triacetilico si forma anche facendo bollire per qualche tempo a ricadere il tri-*p*-toliltri-*ammidobenzolo* con anidride acetica.

*Tribenzoiltri-p-toliltri-*ammidobenzolo*.*



Il tri-*p*-toliltri-*ammidobenzolo* reagisce con un eccesso di cloruro di benzoile già alla temperatura ordinaria; la base si sciolse completamente con sviluppo di acido cloridrico; scaldai a bagno maria fino a tanto che si svolsero vapori d'acido e dopo il raffreddamento versai il liquido sciropposo, di colore bruno intenso in un eccesso di acqua; precipitò un olio denso, pesante, nero. Agitai quest'olio in una soluzione di carbonato sodico, indi lo lavai con acqua ed ottenni dopo 24 ore circa una massa pastosa, nerastra, molto resinosa e completamente amorfa. Anche da questo prodotto greggio, in verità poco promettente, riuscii a separare una pol-

vere grigia cristallina per trattamento con etere bollente che trasportò la materia nerastra.

La sostanza grigia fu sciolta in molto alcole bollente, donde per raffreddamento cristallizzò in forma di polvere bianca composta di prismi microscopici; il punto di fusione della sostanza è 281-282°.

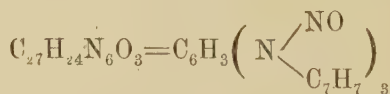
L'analisi condusse alla formola di un derivato tribenzoilico:

- I. gr. 0,1258 di sostanza fornirono gr. 0,0643 di acqua e gr. 0,3787 di acido carbonico.  
 II. gr. 0,1312 di sostanza diedero gr. 0,0684 di acqua e gr. 0,3936 di acido carbonico.

|                   |     | calcolato | trovato % |       |
|-------------------|-----|-----------|-----------|-------|
|                   |     |           | I.        | II.   |
| C <sub>48</sub> = | 576 | 81,70     | 82,10     | 81,81 |
| H <sub>39</sub> = | 39  | 5,53      | 5,67      | 5,79  |
| N <sub>3</sub> =  | 42  | 5,96      | —         | —     |
| O <sub>3</sub> =  | 48  | 6,81      | —         | —     |
|                   |     | <hr/> 705 |           |       |
|                   |     | 100,00    |           |       |

Il derivato tribenzoilico non si scioglie in etere a freddo e soltanto in tracce a caldo; anche in alcool ed in benzolo è poco solubile. Si scioglie facilmente in acido solforico concentrato; la soluzione incolore diventa verde giallognola, se viene leggermente riscaldata, e rossa per aggiunta di poche gocce di acido nitrico. Aggiungendo dell'ammoniaca o dell'acqua in eccesso alla soluzione fredda, riprecipitò la base in forma di fiocchi bianchi cristallini che fondevano a 281°.

*Trinitrosotri-p-toliltriammidobenzolo.*



Per l'azione del nitrito sodico sul toliltriammidobenzolo si può facilmente ottenere un nitrosocomposto. Sciolsi a freddo cinque gr. di base in benzolo ed aggiunti alla soluzione dell'acido acetico glaciale, poi la quantità calcolata di nitrito sodico sciolto in po-

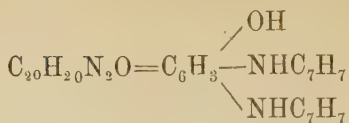
chissima acqua; agitai fortemente per qualche ora il miscuglio colorato intensamente in bruno. Dopo dodici ore distillai a bagno maria la maggior parte del benzolo, e versai in un cristallizzatoio la soluzione concentrata che, per raffreddamento, si trasformò in una poltiglia di cristalli aghiformi di un colore bruno intenso; alcuni cristalli lunghi da 5 a 6 centimetri avevano affatto la forma di capelli. Raccolsi la massa cristallina sul filtro, la dissecai fra carta e la riscaldai a bagno maria con acqua per estrarre il nitrite sodico rimasto indecomposto e l'acetato di sodio proveniente dalla decomposizione del nitrito. Sciolsi il nitrosocomposto in molto alcole bollente, e concentrai la soluzione a bagno maria fino ad incipiente cristallizzazione; la sostanza che si separò rapidamente per raffreddamento, si presentava in forma di aghi finissimi di colore bruno; la cristallizzai ripetutamente dall'alcole e trovai che fondeva a  $233-234^{\circ}$ .

All'analisi ottenni i risultati seguenti:

- I. gr. 0,2134 di sostanza fornirono gr. 0,1005 di acqua e gr. 0,5263 di anidride carbonica.
- II. gr. 0,1853 di sostanza diedero cc. 29,5 di azoto alla temperatura di  $15^{\circ}$  ed a 728 mm. di pressione.

|            |           | calcolato    | trovato % |       |
|------------|-----------|--------------|-----------|-------|
|            |           |              | I.        | II.   |
| $C_{27}==$ | 324       | 67,50        | 67,25     | —     |
| $H_{24}==$ | 24        | 5,00         | 5,22      | —     |
| $N_6==$    | 84        | 17,50        | —         | 17,84 |
| $O_3==$    | 48        | 10,00        | —         | —     |
|            | <hr/> 480 | <hr/> 100,00 |           |       |

Il trinitrosotri-p-toliltriamidobenzolo è quasi insolubile a freddo in alcole ed in benzolo; a caldo si scioglie molto difficilmente, tanto che per sciogliere un grammo di sostanza dovetti impiegare un litro e mezzo circa di alcole e riscaldare fino all'ebullizione per un paio d'ore. Il derivato si scioglie facilmente alla temperatura ordinaria in acido solforico concentrato, dando una soluzione verde nerastra.

II. *Di-p-tolildiammidomonossibenzolo.*

Dissi già nell'introduzione che oltre al p-toliltriainmidobenzolo si può ottenere facilmente un altro prodotto per l'azione della p-toluidina sulla floroglucina; basta modificare alquanto le condizioni dell'esperienza, escludere cioè la presenza del cloruro di calcio, operare a temperatura meno elevata ed evitare un eccesso di p-toluidina per giungere ad un monossiderivato intermedio fra la base già descritta e la floroglucina, un derivato cioè contenente uno dei tre ossidrili di quest'ultima intatto.

Riscaldai in tubi chiusi a 140-150° per circa 6 ore un miscuglio di floroglucina e di p-toluidina in quantità corrispondenti ad una molecola della prima per due della seconda (p. es. 5 gr. di floroglucina e 8, 5 gr. di p-toluidina).

Dopo il raffreddamento trovai il contenuto dei tubi completamente trasformato, esso era diviso in due strati, l'inferiore,  $\frac{1}{4}$  circa dell'intera massa era granuloso, di colore giallognolo; il superiore, colorato in bruno, rappresentava una massa cristallina compatta, agli orli della quale osservavansi dei lunghi aghi incolori; alla superficie di questo strato erasi raccolta inoltre una quantità considerevole di acqua.

Sottoposi il prodotto della reazione alla distillazione con vapore d'acqua ed ottenni nel collettore una piccolissima quantità di p-toluidina; la parte non volatile che si era fusa nell'acqua bollente, fu versata in una capsula ove, per raffreddamento, si rapprese in una massa vischiosa apparentemente amorfa di colore bruno e di consistenza pastosa; seccata sull'acido solforico però, essa si solidificò completamente e divenne friabile. Per purificare il prodotto greggio, lo sciolsi in etere, e trattai ripetutamente la soluzione colorata in rosso bruno con piccole quantità di ligroina per separare le impurità che precipitavano in forma di fiocchi amorfi e resinosi; in ultimo aggiunsi un grande eccesso di ligroina.

Agitando fortemente il miscuglio precipitò dopo pochi minuti la nuova sostanza in forma di aghi finissimi di colore grigio, colore che conservava anche dopo ripetute precipitazioni.

Per averla perfettamente incolore, se ne sciolgono 3 gr. in circa 200 cc. di etere, si aggiungono alla soluzione 400 cc. di ligroina e si abbandona il liquido all'evaporazione spontanea; dopo alcune ore si separano degli aghi finissimi perfettamente incolori, formanti dei fiocchi voluminosi; si filtra, si asciuga fra carta e si secca la sostanza nel vuoto su acido solforico avendo cura di evitare il più che sia possibile l'esposizione alla luce, perchè la sostanza si altera, specialmente quando è umida, con grande facilità, riprendendo il colore grigiastro. Essa fonde a 120-121°. All'analisi ottenni i risultati seguenti:

I. gr. 0, 1724 di sostanza diedero gr. 0, 1046 di acqua e grammi 0, 4970 di anidride carbonica.

II. gr. 0, 1540 di sostanza fornirono 13, 5 c. c. di azoto alla temperatura di 19° ed a 720 mm. di pressione.

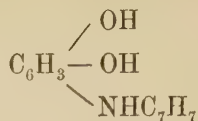
|                 |        | calcolato | trovato % |       |
|-----------------|--------|-----------|-----------|-------|
|                 |        |           | I.        | II.   |
| C <sub>20</sub> | == 240 | 78, 95    | 78, 61    | —     |
| H <sub>20</sub> | == 20  | 6, 57     | 6, 74     | —     |
| N <sub>2</sub>  | == 28  | 9, 21     | —         | 9, 53 |
| O               | == 16  | 5, 27     | —         | —     |
| <hr/>           |        | <hr/>     |           |       |
| 304             |        | 100, 00   |           |       |

Il ditolildiammidomonossibenzolo si altera all'aria con grande facilità; un campione perfettamente incolore che avevo purificato colla massima cura, diventò intensamente bruno dopo qualche mese. La sostanza è molto solubile nel benzolo, nell'alcool e nell'etere a freddo; è pochissimo solubile nell'acqua bollente e nell'acido cloridrico conc.; più facilmente si scioglie negli alcali a caldo; riscaldata oltre il suo punto di fusione si decompone senza sublimare. Si scioglie a freddo nell'acido solforico conc. fornendo una soluzione incolore che diventa bruna per riscaldamento e rossastra per l'aggiunta di piccole quantità di nitrito potassico sciolto nello stesso veicolo.

Il rendimento, calcolato sulla quantità di prodotto ottenuto dopo la prima precipitazione con ligroina, ammonta in media al 40 % della quantità teorica.

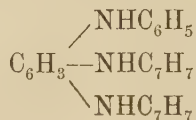
Il ditolildiammidomonossibenzolo si forma, sebbene in minor quantità, anche a temperatura più bassa ed in presenza di un grande

eccesso di floroglucina come provarono diverse esperienze istituite allo scopo di ottenere un biossiderivato avente la formula



In una prima esperienza riscaldai a 100-110° un miscuglio di floroglucina e di p-toluidina nel rapporto di due molecole della prima per una molecola della seconda; in una seconda esperienza riscaldai il miscuglio contenente un grande eccesso di floroglucina in vaso aperto in un bagno di acido solforico a 70-80°, ma sempre ottenni unicamente il monossiderivato col punto di fusione 120-121°. Questi risultati sono la più bella prova della straordinaria facilità con cui la floroglucina reagisce con le ammidobasi e della differenza che passa fra il suo comportamento e quello dei fenoli finora studiati.

Feci inoltre agire l'anilina sul ditolildiammidomonossibenzolo allo scopo di ottenere un derivato della floroglucina contenente dei resti basici misti, cioè un di-p-tolilmonofeniltriammidobenzolo così costituito :



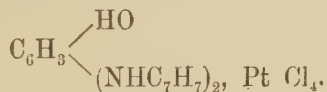
Le esperienze istituite in proposito non dettero però risultato soddisfacente; riscaldando la ditolilbase con un grande eccesso di anilina a 250°, essa rimane inalterata; se si eleva la temperatura a 270° e si opera in presenza di cloruro di zinco, avviene invece una reazione energica; ma il contenuto dei tubi è talmente resinificato che non si riesce ad estrarne una sostanza cristallizzata.

*Cloridrato.* Se si fa passare una corrente di gas acido cloridrico secco nella soluzione eterea del ditolildiammidomonossibenzolo, si forma istantaneamente un precipitato fioccoso, giallo, apparentemente amorfo che non si altera a contatto di un eccesso di acido, ma si decompone con estrema facilità, non appena lo si separa dal liquido, trasformandosi in una massa bruna e vischiosa. Se si adopera come solvente della base il benzolo, il sale si forma egualmente, ma la decomposizione avviene dopo pochi istanti in seno allo stesso liquido.

Tentai anche di ottenere il sale per lenta evaporazione di una soluzione della base in acido cloridrico concentrato, ma non vi riuscì; la sostanza che si separò dopo alcuni giorni era una polvere nerastra molto resinosa.

*Sale di platino.* Aggiungendo alla soluzione alcoolica del ditolidiammidomonossibenzolo una soluzione di cloruro di platino in acido cloridrico non si forma precipitato; per ottenere il sale di platino bisogna escludere la presenza dell'alcool. Sciolsi la base in alcool, aggiunsi il doppio volume di acido cloridrico concentrato, indi feci bollire il liquido per alcuni minuti; dopo il raffreddamento filtrai la soluzione attraverso tela, ed aggiunsi al filtrato una soluzione acquosa concentrata di un eccesso di cloruro di platino; dopo pochi istanti il sale si separò in forma di belle scagliette splendenti di un colore bronzco, che furono filtrate, lavate con etere e disseccate.

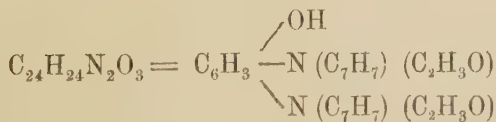
In questo sale feci tre determinazioni di platino, impiegando ogni volta sostanza proveniente da preparazioni differenti e disseccata ora nel vuoto, ora in una stufa a  $110^{\circ}$ ; ottenni sempre gli stessi risultati che condussero alla formula



|         |             |             |         |             |            |
|---------|-------------|-------------|---------|-------------|------------|
| I.      | gr. 0, 2240 | di sostanza | diedero | gr. 0, 0685 | di platino |
| II.     | " 0, 1300   | "           | "       | " 0, 0395   | "          |
| III.    | " 0, 0589   | "           | "       | " 0, 0179   | "          |
|         |             | calcolato   |         | trovato %   |            |
|         |             |             | I.      | II.         | III.       |
| Platino |             | 30, 35      | 30, 58  | 30, 38      | 30, 39     |

Il sale è insolubile in etere, nell'alcool bollente se ne sciolgono soltanto tracce; l'acqua lo decompone a caldo; riscaldato fino a  $260^{\circ}$  non fonde, ma si trasforma in una polvere bruna, amorfa.

*Diacetildi-p-tolildiammidomonossibenzolo.*



Ottenni questo derivato biacetilico riscaldando a bagno maria 5 gr. di totilbase con 10 gr. di anidride acetica. Dopo pochi mi-

nuti di riscaldamento la base si sciolse completamente, dando un liquido denso di colore bruno che continuai a riscaldare per circa tre ore. Dopo il raffreddamento versai in acqua il liquido sciropposo; precipitò una materia resinosa che era impossibile far cristallizzare.

Diluendo invece preventivamente col doppio volume di alcool e poi versando in acqua si separò una sostanza bruna amorfa, molto meno resinosa della prima; essa è di consistenza pastosa quando è umida, ma la si può facilmente polverizzare dopo averla dissecata per 24 ore sull'acido solforico. Lavando ripetutamente con etere, ottenni una polvere cristallina quasi bianca; sciolsi questa in alcool bollente, aggiunti alla soluzione alcune gocce di acqua fino a leggero intorbidamento, riscaldai di nuovo, ed in fine versai il liquido in un cristallizzatore. Dopo alcune ore incominciò a separarsi una sostanza perfettamente incolore in forma di piccolissimi cristalli lucenti che furono asciugati fra carta indi disseccati in una stufa a  $110^{\circ}$ . Questo derivato biacelitico si fonde a  $128-129^{\circ}$ .

#### Analisi:

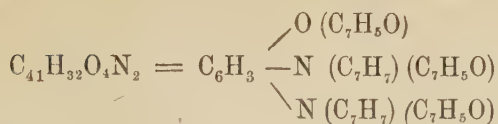
I. gr. 0, 2304 di sostanza fornirono gr. 0, 1342 di acqua e gr. 0, 6260 di anidride carbonica.

II. gr. 0, 1649 di sostanza diedero gr. 0, 0938 di acqua e grammi 0, 4465 di anidride carbonica.

|                | calcolato | trovato % |        |
|----------------|-----------|-----------|--------|
|                |           | I.        | II.    |
| $C_{24} = 288$ | 74, 23    | 74, 09    | 73, 84 |
| $H_{24} = 24$  | 6, 19     | 6, 47     | 6, 32  |
| $N_2 = 28$     | 7, 22     | —         | —      |
| $O_3 = 48$     | 12, 36    | —         | —      |
| 388            | 100, 00   |           |        |

La sostanza cristallizza in prismi microscopici; si scioglie facilmente a freddo in alcool ed in benzolo; l'etere la scioglie in piccolissime traccie. È alquanto solubile negli alcali, più facilmente negli acidi concentrati; aggiungendo ammoniacca alla soluzione in acido cloridrico la sostanza precipita inalterata in forma di una polvere bianca solubile in un eccesso di ammoniacca.

*Tribenzoildi-p-tolildiammidomonossibenzolo*



Il cloruro di benzoile, in eccesso, non agisce a freddo sulla di-tolilbase; se però si riscalda leggermente il miscuglio a bagno maria la base si scioglie e poco dopo incomincia un forte sviluppo di acido cloridrico, cessato il quale si sospende il riscaldamento. Anche in questo caso non è vantaggioso versare direttamente in acqua il liquido sciropposo perchè si separa una sostanza olcosa incristallizzabile; è bene invece trattarlo con etere in cui il nuovo derivato è insolubile. L'etere trasportò l'eccesso di cloruro di benzoile ed una parte delle materie resinose; la parte insolubile fu asciugata fra carta, indi lavata ripetutamente con alcoole freddo; si ottenne così una polvere cristallina quasi bianca che sciolse in una gran quantità di alcool bollente; la soluzione concentrata fino ad incipiente cristallizzazione abbandonò per raffreddamento una polvere incolore che fu, come al solito, seccata prima fra carta e poi a 100°. Il suo punto di fusione costante è 262-264°.

Dall'analisi non si può dedurre con certezza la composizione di questa sostanza; i risultati ottenuti corrisponderebbero tanto alla formola di un derivato tribenzoilico come a quella di un derivato dibenzoilico; però la proprietà di questo composto di essere insolubile negli alcali proverebbe che non contiene più l'ossidrile libero.

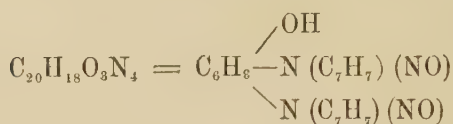
I. gr. 0, 1795 di sostanza fornirono gr. 0, 0853 di acqua e grammi 0, 5249 di CO<sub>2</sub>;

II. gr. 0, 2153 di sostanza diedero gr. 0, 6321 di acqua e grammi 0, 1052 di CO<sub>2</sub>.

|                       | calcolato | trovato % |        |
|-----------------------|-----------|-----------|--------|
|                       |           | I.        | II.    |
| C <sub>41</sub> = 492 | 79, 87    | 79, 74    | 80, 01 |
| H <sub>3</sub> = 32   | 5, 19     | 5, 28     | 5, 41  |
| O <sub>4</sub> = 64   | 4, 55     | —         | —      |
| N <sub>2</sub> = 28   | 10, 39    | —         | —      |
|                       | <hr/> 616 |           |        |
|                       | 100, 00   |           |        |

Questo derivato cristallizza in tavolette lucenti microscopiche; è quasi insolubile in etere, pochissimo solubile a freddo nell'alcool e nel benzolo; anche nei veicoli bollenti si scioglie con grande difficoltà; a blando calore si scioglie nell'acido solforico concentrato, donde precipita per aggiunta di acqua; negli alcali è insolubile.

*Dinitrosodi-p-tolildiammidomonossibenzolo*



Si ottiene questo composto facendo agire il nitrito sodico sul ditolildiammidoossibenzolo. Sciolsi 5 gr. di base in alcool e dopo il raffreddamento aggiunti alla soluzione acido cloridrico, indi la quantità calcolata di nitrito sodico sciolta in poca acqua; il liquido che aveva assunto istantaneamente un colore bruno molto intenso, fu agitato per qualche tempo. Dopo alcune ore si separò lentamente una polvere bruna, che filtrai, lavai con acqua e sciolsi, dopo averla seccata fra carta, in un miscuglio bollente di alcool e benzolo.

Dalla soluzione bruna svaporata a bagno maria fino ad incipiente cristallizzazione, si separarono dei cristalli finissimi che furono purificati per ripetute cristallizzazioni. Riscaldati fino a 260° non fusero, ma si annerirono verso 230°.

L'analisi dette i seguenti risultati:

I. gr. 0, 1465 di sostanza fornirono gr. 0, 0681 di acqua e grammi 0, 3566 di anidride carbonica.

II. gr. 0, 1165 di sostanza diedero c. c. 16, 8 di azoto alla temperatura di 20° ed a 720 mm. di pressione.

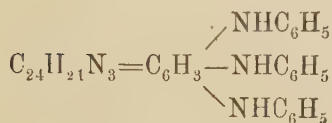
|                       | calcolato | trovato % |       |
|-----------------------|-----------|-----------|-------|
|                       |           | I         | II    |
| $\text{C}_{20} = 240$ | 66,30     | 66,38     | —     |
| $\text{H}_{18} = 18$  | 4,97      | 5,16      | —     |
| $\text{O}_3 = 48$     | 13,26     | —         | —     |
| $\text{N}_4 = 56$     | 15,47     | —         | 15,63 |
|                       | <hr/> 362 |           |       |
|                       | 100,00    |           |       |

Questa sostanza è colorata in rosso bruno; osservata al microscopio si presenta in forma di aghi finissimi; è quasi insolubile in etere e pochissimo solubile in alcool ed in benzolo.

## PARTE SECONDA

### FLOROGLUCINA ED ANILINA

#### I. *Trifeniltriammidobenzolo*



Dalle esperienze che sto per esporre in questa seconda parte del mio lavoro, risulta che il comportamento dell'anilina verso la floroglucina è affatto identico a quello della p-toluidina; l'anilina e la floroglucina reagiscono colla stessa facilità dando origine a composti analoghi a quelli già descritti.

Riscaldai in tubi chiusi per otto ore alla temperatura di 210° un miscuglio di 1 parte di floroglucina, 4 parti di anilina e 5 parti di cloruro di calcio. Dopo il raffreddamento trovai il contenuto dei tubi diviso in due strati; nella parte inferiore erasi raccolto il cloruro di calcio in forma di una massa compatta gialla; lo strato superiore era un miscuglio di una sostanza solida bruna, granulosa e di un liquido denso, anch'esso di colore bruno; questo liquido era una soluzione della nuova base nell'anilina rimasta inalterata.

Anche in questo caso fui costretto rompere i tubi per estrarne la sostanza, che fu sottoposta alla distillazione con vapor d'acqua; nel collettore si raccolse una quantità considerevole di anilina, nel matraccio rimase una sostanza bruna, pastosa nell'acqua bollente, ma del tutto solida e friabile alla temperatura ordinaria; dopo averla disseccata in una stufa a 100° la polverizzai.

Nel caso rimanesse un po' di sostanza aderente alle pareti del matraccio in cui si operò la distillazione, è bene scioglierla in ben-

zolo dopo avere seccato accuratamente il recipiente ed unire la soluzione a quella della massa principale.

Per purificare questo derivato procedetti come per il tolitriammidobenzolo; sciolsi cioè la sostanza in benzolo bollente e concentrar alquanto la soluzione che per raffreddamento si trasformò in una poltiglia cristallina di color grigio. Filtrai e spremetti fra carta la sostanza per liberarla dal liquido bruno che la impregnava, indi la sciolsi nuovamente in benzolo; aggiungendo alla soluzione un eccesso di ligroina, si formò istantaneamente un precipitato bianco costituito da aghi finissimi riuniti a fiocchi; se la soluzione in benzolo è molto concentrata, si trasforma subito per l'aggiunta di ligroina in una poltiglia molto densa. Ripetendo la precipitazione e cristallizzando poi dall'alcool si ottenne una sostanza perfettamente pura ed incolora.

I risultati dell'analisi provarono che si era formato realmente il trifeniltriammidobenzolo.

I gr. 0,1150 di sostanza diedero gr. 0,3470 di anidride carbonica e gr. 0,0650 di acqua.

II gr. 0,1778 di sostanza fornirono 17,5 cc. di azoto a'la temperatura di 16° ed a 732 mm. di pressione.

|                | calcolato     | trovato % |       |
|----------------|---------------|-----------|-------|
|                |               | I         | II    |
| $C_{24} = 288$ | 82,06         | 82,26     | —     |
| $H_{21} = 21$  | 5,98          | 6,28      | —     |
| $N_3 = 42$     | 11,96         | —         | 12,03 |
| <u>351</u>     | <u>100,00</u> |           |       |

Il trifeniltriammidobenzolo, cristallizzato ripetutamente dall'alcool, fonde a 193°; si presenta in forma di aghi finissimi ed incolori, è insolubile nell'acqua bollente, negli alcali e negli acidi diluiti bollenti, è molto solubile in etere; nell'alcool e nel benzolo è poco solubile a freddo, molto invece a caldo; la solubilità in benzolo è maggiore di quella in alcool. Si scioglie nell'acido cloridrico bollente dal quale precipita inalterato dopo alcune ore per l'aggiunta di ammoniaca. La soluzione in acido solforico conc. è incolora, riscaldata si colora in un rosso violetto che diventa mano

mano più intenso, e che si trasforma in un verde nerastro e finalmente in un nero profondo, se si continua a riscaldare. Trattando la soluzione incolore della base in acido solforico conc. con una soluzione di nitrito potassico nello stesso solvente si ha una colorazione rossa che per l'aggiunta di maggior quantità di nitrito diventa giallo-brunastra, indi completamente bruna.

Il rendimento in prodotto puro ammontò a circa il 40 % della quantità teorica; da 15 gr. di floroglucina ottenni circa 16 gr. di trifeniltriammidobenzolo, mentre la teoria richiede gr. 41,78; in una seconda esperienza da 12 gr. di floroglucina ebbi gr. 14 di base invece di gr. 33,4.

Per la sintesi del trifeniltriammidobenzolo non è necessaria la presenza del cloruro di calcio; riscaldando direttamente un miscuglio di una parte di floroglucina con 4 di anilina a 210° ottenni lo stesso rendimento.

*Cloridrato:*  $C_6H_3(NHC_5H_5)_3 \cdot HCl$ . Questo cloridrato si ottiene in forma di precipitato giallo fioccoso ed amorfo facendo passare una corrente di gas acido cloridrico secco in una soluzione della base nel benzolo secco. Un eccesso di acido resinifica completamente il sale, trasformandolo in una massa bruna vischiosa. Il precipitato fu disseccato su paraffina e potassa indi analizzato. I risultati dell'analisi condussero alla formola  $C_6H_3(NHC_5H_5)_3 \cdot HCl$ . gr. 0,1523 di sostanza diedero gr. 0,0573 di cloruro d'argento, cioè gr. 0,01417 di cloro.

|       | calcolato | trovato |
|-------|-----------|---------|
| Cloro | 9,16      | 9,30 %. |

Quando è secco questo sale si presenta in forma di una polvere gialla amorfa; è una sostanza abbastanza stabile; l'acqua non l'altera a freddo, ma la decompone a caldo; si fonde già al di sotto dei 100°.

Non riuscii ad ottenere un cloridrato per lenta evaporazione di una soluzione di trifeniltriammidobenzolo in acido cloridrico conc.; dopo alcuni giorni si separò una sostanza aghiforme che non potei però analizzare perchè mescolata a gran quantità di materie resinose.

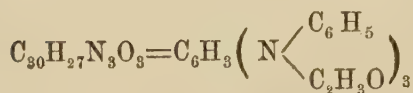
*Cloroplatinato:*  $(C_{24}H_{21}N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Si ottiene questo sale aggiungendo alla soluzione alcoolica fredda del trifeniltriammidobenzolo

un eccesso di cloruro platinico sciolto in acido cloridrico; il precipitato che si forma istantaneamente è granuloso e colorato in giallo. Dopo averlo disseccato prima fra carta o poi nel vuoto su potassa, lo analizzai ed ottenni i seguenti risultati:  
gr. 0,1914 di sostanza diedero gr. 0,0333 di platino.

|                | Calcolato | trovato |
|----------------|-----------|---------|
| <b>Platino</b> | 17,49     | 17,40 % |

Questo cloroplatinato è solubile in alcole bollente, insolubile in etere ed in benzolo; l'acqua bollente lo altera poco, fonde verso 251° annerendosi.

*Triacetiltrifeniltriamidobenzolo.*



Il trifeniltriamidobenzolo fu riscaldato per circa due ore a bagno maria con un eccesso di anidride acetica. La base si sciolse facilmente a caldo dando una soluzione rosso bruna che fu versata dopo il raffreddamento in molta acqua; precipitò un olio bruno pesante. Aggiunsi una soluzione calda di carbonato sodico, agitai per qualche tempo, indi lasciai raffreddare. Dopo circa due ore l'olio si rapprese in una massa bruna amorfa che anche dopo essere stata disseccata su acido solforico conservò una consistenza pastosa; trattata con etere la maggior parte della materia resinosa si sciolse e rimase una polvere grigia che cristallizzò dall'alcole bollente in forma di aghi microscopici incolori; per facilitare la cristallizzazione è bene aggiungere alla soluzione alcoolica alcune gocce di acqua fino a leggero intorbidamento. La sostanza pura fuse a 172-173°; all'analisi fornì i risultati seguenti:

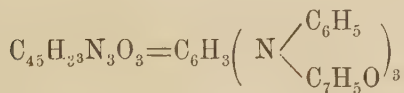
I gr. 0,1345 di sostanza diedero gr. 0,3796 di acido carbonico e gr. 0,0699 di acqua.

II gr. 0,1204 di sostanza fornirono gr. 0,3347 di acido carbonico e gr. 0,0647 di acqua.

|                | calcolato    | trovato |         |
|----------------|--------------|---------|---------|
|                |              | I       | II      |
| $C_{30} = 360$ | 75,47        | 75,75   | 75,80 % |
| $C_{27} = 27$  | 5,66         | 5,78    | 5,97    |
| $N_3 = 42$     | 8,81         | —       | —       |
| $O_3 = 48$     | 10,06        | —       | —       |
| <hr/> 477      | <hr/> 100,00 |         |         |

Il triacetiltrifeniltriammidobenzolo è molto solubile nell'alcool e nel benzolo bollenti; gli acidi diluiti e gli alcali non lo sciolgono; esso è solubile a caldo in acido cloridrico concentrato donde precipita inalterato per aggiunta di ammoniacca; si scioglie a freddo in acidosolfurico conc.; riscaldando la soluzione incolore essa diventa violetta e poi bruna.

*Tribenzoiltrifeniltriammidobenzolo.*



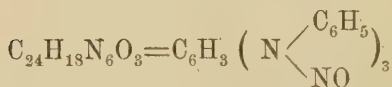
Riscaldando a bagnomaria un miscuglio di trifeniltriammidobenzolo e di cloruro di benzoile nel rapporto di una molecola di base per quattro di cloruro, si osserva dopo poco tempo un forte sviluppo di acido cloridrico. Finita la reazione versai il liquido denso, intensamente colorato in bruno, in acqua che precipitò una massa nera oleosa; aggiunsi una soluzione di carbonato sodico e riscaldai a bagno maria per una mezz'ora agitando continuamente la sostanza oleosa, che si conservò sempre pastosa anche dopo essere stata disseccata su acido solforico. Lavando ripetutamente con etere, ottenni una polvere cristallina grigia che sciolse in un miscuglio bollente di alcool e benzolo; dalla soluzione concentrata a bagno maria cristallizzò per raffreddamento una polvere bianca che osservata al microscopio si presentò sotto forma di aghi estremamente sottili. Questa sostanza non fuse nep-

pure a 350°; fonde invece senza decomorsi sulla lamina di platino. I risultati dell'analisi furono i seguenti:  
 gr. 0,1688 di sostanza diedero gr. 0,5049 di acido carbonico e gr. 0,0776 di acqua.

|                | calcolato | trovato |
|----------------|-----------|---------|
| $C_{45} = 540$ | 81,45     | 81,60 % |
| $H_{33} = 33$  | 4,98      | 5,11    |
| $N_3 = 42$     | 6,33      | —       |
| $O_3 = 48$     | 7,24      | —       |
| 663            | 100,00    |         |

I solventi ordinari sciolgono a freddo tracce piccolissime di questa sostanza: essa si scioglie difficilmente nel benzolo bollente, e più difficilmente nell'alcool. L'acido solforico concentrato la scioglie a freddo; la soluzione incolore diventa per riscaldamento violetta; trattata con un eccesso di acqua abbandona la sostanza inalterata.

*Trinitrosotrifetiltriannidobenzolo.*



Il metodo di preparazione del nitrosoderivato del trifetiltriannidobenzolo è completamente analogo a quello che ho seguito per ottenere il nitrosotoliltriannidobenzolo. Sciolsi la base in benzolo bollente e dopo il raffreddamento aggiunsi alla soluzione acido acetico glaciale e poi la quantità calcolata di nitrito sodico sciolto in poca acqua; si produsse la solita colorazione bruna intensa. Concentrai la soluzione, raccolsi sopra un filtro la massa cristallina aghiforme separatasi per raffreddamento, la feci digerire alcuni minuti con acqua a bagno maria e la sciolsi in molto alcool bollente. Dalla soluzione concentrata si separò per raffreddamento il nitrosoderivato in forma di aghi bruni e lucenti che furono ricristallizzati fino a punto di fusione costante.

Le analisi diedero i risultati seguenti:

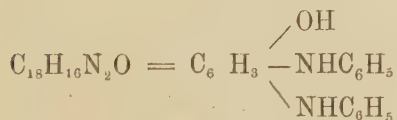
I gr. 0,1622 di sostanza diedero gr. 0,0625 di acqua e gr. 0,3885 di anidride carbonica.

II gr. 0,1946 di sostanza diedero c.c. 34 di azoto alla temperatura di 17° ed a 734 mm. di pressione.

|                | calcolato    | trovato % |       |
|----------------|--------------|-----------|-------|
|                |              | I         | II    |
| $C_{24} = 288$ | 65,75        | 65,32     | —     |
| $H_{18} = 18$  | 4,12         | 4,27      | —     |
| $N_6 = 84$     | 19,17        | —         | 19,56 |
| $O_3 = 48$     | 10,96        | —         | —     |
| <hr/> 438      | <hr/> 100,00 |           |       |

Il nitrosotrifetiltriamidobenzolo fonde a 264-265°; a freddo è quasi insolubile in alcool ed in benzolo; è pochissimo solubile nei veicoli bollenti. È solubile a freddo nell'acido solforico concentrato; il colore della soluzione è verde nerastro alla luce riflessa e rosso bruno (simile a quello del rame) alla luce di magnesio.

## II.—*Difenildiammidomonossibenzolo*



Il risultato delle esperienze fatte per preparare il ditolildiammidomonossibenzolo fu tale da far sperare che operando in condizioni identiche, si sarebbe ottenuto facilmente anche il corrispondente monossifenilderivato della floroglucina. I fatti corrisposero pienamente all'aspettativa.

Il miscuglio di floroglucina ed anilina, impiegate nelle proporzioni richieste dalla formula (ad es. 10 gr. di fenolo per 14, 5 di base), fu riscaldato in tubi chiusi per 6 ore a 140-150°.

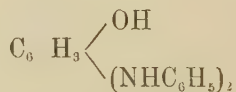
Dopo il raffreddamento estrassi dai tubi una sostanza giallastra, amorfa e vischiosa che sottoposi alla distillazione con vapor d'acqua. Il distillato conteneva tracce di anilina; la parte non vola-

tile, fusibile nell'acqua bollente, si rapprese per raffreddamento in una massa giallo bruna, pastosa, che fu disseccata nel vuoto sull'acido solforico.

Invece di scaldare la floroglucina e l'anilina direttamente è vantaggioso mescolarle intimamente a cloruro di sodio anidro; non operando in questo modo, si ha un rendimento poco soddisfacente, perchè la floroglucina si raccoglie subito sul fondo dei tubi e rimane in gran parte fuori del contatto dell'anilina anche durante il riscaldamento, dappoichè la temperatura a cui avviene la reazione è di molto inferiore al suo punto di fusione; adoperando il cloruro di sodio si ottiene un miscuglio intimo ed uniforme.

Sciolsi una porzione del prodotto greggio, disseccato sull'acido solforico, in etere per tentare di purificarlo precipitandolo con ligroina, come avevo fatto per il tolildiammidomonossibenzolo; ma dovetti abbandonare questo metodo, perchè per aggiunta di ligroina la sostanza si separava insieme alle impurità dando un precipitato in parte oleoso, in parte costituito da fiocchi bruni vischiosi; soltanto una piccola porzione di sostanza rimaneva in soluzione e cristallizzava in aghi per lenta evaporazione del liquido. Ottenni invece risultati molto soddisfacenti operando in questo modo: sciolsi il prodotto greggio in alcool bollente, e versai la soluzione dopo il raffreddamento in una gran quantità di acqua che agitai fortemente per alcuni minuti; sul momento non si forma che un leggero intorbidamento, ma se si lascia il liquido in riposo durante la notte, si trova un abbondante precipitato fioccoso costituito da aghi sottili di color grigiastro; ripetendo la precipitazione si ha un prodotto abbastanza puro, non però perfettamente incolore. Per l'analisi bisogna ricristallizzare la sostanza da un miscuglio di etere e ligroina fino a punto di fusione costante.

I risultati dell'analisi provarono che il composto aveva in realtà la formola



I gr. 2034 di sostanza diedero gr. 0, 1106 di acqua e grammi 0, 5828 di anidride carbonica.

II. gr. 0, 1615 di sostanza diedero 15 cc. di azoto alla temperatura di 19° ed a 726 mm. di pressione.

|                | calcolato     | trovato % |        |
|----------------|---------------|-----------|--------|
|                |               | I         | II.    |
| $C_{18} = 216$ | 78, 26        | 78, 13    | —      |
| $H_{16} = 16$  | 5, 80         | 6, 04     | —      |
| $N_2 = 28$     | 10, 14        | —         | 10, 18 |
| $O = 16$       | 5, 80         | —         | —      |
| <hr/> 276      | <hr/> 100, 00 |           |        |

Il difenildiammidomonossibenzolo fonde a 94-95°, si presenta in forma di aghi sottili bianchi; dopo lungo tempo prende anch'esso una tinta grigiastra, è però molto più stabile del tolildiammidossibenzolo; è facilmente solubile a freddo nell'alcool, nel benzolo e nell'etere; si scioglie pochissimo nell'acqua bollente, poco nell'acido cloridrico conc. e negli alcali bollenti; dalla soluzione in potassa caustica si separa per raffreddamento una sostanza aghi-forme che si scioglie facilmente nell'acqua. Riscaldato oltre il suo punto di fusione il difenildiammidossibenzolo si decompone con svolgimento di vapori bruni; nell'acido solforico è solubile a freddo; la soluzione incolore diventa azzurra per aggiunta di una piccola quantità di nitrito sodico, rosso bruno invece per un eccesso di reattivo.

Cloridrato:  $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ (NH\ C_6H_5)_2 \cdot 2HCl. \end{cases}$  Ottenni questo sale fa-

cendo passare una corrente di acido cloridrico secco in una soluzione del difenildiammidomonossibenzolo in benzolo secco. Si separò istantaneamente una massa fioccosa gialla che fu filtrata e disseccata nel vuoto sulla paraffina e sulla calce.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti :  
gr. 0,1872 di sostanza diedero gr. 0,1527 di cloruro d'argento, corrispondenti a gr. 0,0384 di cloro.

|       | calcolato per                       | trovato |
|-------|-------------------------------------|---------|
|       | $C_6H_3(OH)(NHC_6H_5)_2 \cdot 2HCl$ |         |
| Cloro | 20,34                               | 20,51 % |

Questo sale che allo stato secco è una polvere amorfa di colore

giallo bruno, è decomposto dall'acqua soltanto a caldo: è solubile in alcool, insolubile in etere, e si fonde a 85-90°.

*Sale di platino:* Per ottenere il sale di platino del difenildiammidoossibenzolo bisogna seguire lo stesso metodo, di cui mi sono servito per preparare il sale del ditolildiammidoossibenzolo; bisogna escludere cioè la presenza dell'alcool. Preparata una soluzione alcoolica della base, si aggiunge acido cloridrico concentrato e si fa bollire per scacciare l'alcool; il liquido, filtrato attraverso tela dopo il raffreddamento, fu trattato con un eccesso di cloruro platinico sciolto in poca acqua e si ottenne dopo pochi minuti un abbondante precipitato costituito da magnifiche laminette splendenti di color bruno giallognolo. Questi cristalli furono lavati con etere e poi disseccati a 100° in una stufa; dall'analisi risultò che essi hanno una composizione analoga a quella del sale di platino del ditolilammidoossibenzolo. Si ebbero infatti i seguenti risultati:

I. gr. 0,1362

di sostanza

diedero

gr. 0,0435

di platino.

II. gr. 0,1548

"

"

"

0,0492

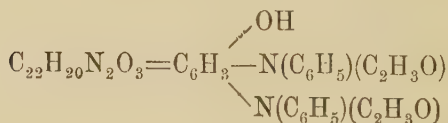
"

"

|         | calcolato per                   |       | trovato |
|---------|---------------------------------|-------|---------|
|         | $C_6H_3(OH)(NHC_6H_5)_2 PtCl_4$ |       |         |
|         |                                 | I.    | II.     |
| Platino | 31,74                           | 31,93 | 31,78 % |

Questo sale è insolubile in etere, facilmente solubile in alcool bollente; non viene alterato dall'acqua alla temperatura ordinaria, si scioglie nell'acqua bollente, ma la soluzione ha reazione acida; non fonde a 260°, ma si annerisce verso 230°.

#### *Diacetildifenildiammidomonossibenzolo.*



Ottenni questo derivato biacetilico per l'azione dell'anidride acetica in eccesso sul difenildiammidomonossibenzolo; il miscuglio delle due sostanze venne riscaldato per un paio d'ore a bagno maria, poi aggiunti alcool al liquido bruno e versai in molta ac-

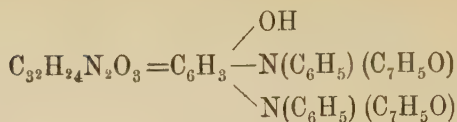
qua; la massa s'intorbidò. Neutralizzando con carbonato sodico si separò immediatamente una massa fioccosa amorfa di un colore giallo sporco, la quale dopo poco tempo divenne affatto solida, e potè essere polverizzata. Incontrai qualche difficoltà nel purificarla; dopo numerosi tentativi riuscii ad avere una sostanza cristallizzata trattando la soluzione eterea del prodotto greggio con ligroina fino a che non precipitò più materia resinosa che venne separata ogni volta per filtrazione; nel filtrato, fatto svaporare lentamente all'aria, si separarono, dopo circa due giorni, dei cristalli in forma di granellini aderenti alle pareti del recipiente; ripetendo la cristallizzazione si può avere un prodotto puro a punto di fusione costante, ma il rendimento è molto scarso.

L'analisi diede i seguenti risultati :

- I. gr. 0,1246 di sostanza fornirono gr. 0,0643 di acqua e gr. 0,3355 di anidride carbonica.
- II. gr. 0,1512 di sostanza diedero gr. 0,0786 di acqua e gr. 0,4059 di anidride carbonica.

| calcolato         |       |        | trovato |          |
|-------------------|-------|--------|---------|----------|
|                   |       |        | I.      | II.      |
| C=                | 264   | 73,30  | 73,43   | 73,21 %. |
| H <sub>20</sub> = | 20    | 5,50   | 5,73    | 5,78     |
| N <sub>2</sub> =  | 28    | 7,70   | —       | —        |
| O <sub>3</sub> =  | 48    | 13,50  | —       | —        |
|                   | <hr/> | <hr/>  |         |          |
|                   | 360   | 100,00 |         |          |

Il diacetildifenildiammidomonossibenzolo fonde a 149-150°; è una polvere bianca costituita da cristalli microscopici; è pochissimo solubile nell'alcool freddo, nell'alcool e nel benzolo bollente è molto solubile. È alquanto solubile a caldo negli alcali, solubile a freddo nell'acido cloridrico e nell'acido solforico concentrati. Aggiungendo a poco a poco ammoniacca nella soluzione della base in acido cloridrico, si ha in principio un liquido lattiginoso, poi si separa una polvere bianca solubile in un eccesso di ammoniacca.

*Dibenzoildifenildiammidomonossibenzolo.*

Il difenildiammidomonossibenzolo reagisce energicamente con un eccesso di cloruro di benzoile alla temperatura del bagno maria ; si svolge in gran copia acido cloridrico e si ottiene un liquido bruno sciropposo, dal quale si separa, per trattamento con etere, una massa nera fioccosa ed amorfa. Tutti i tentativi fatti per estrarre una sostanza cristallizzata riuscirono completamente infruttuosi, perciò tentai di giungere ad un derivato benzoilico servendomi dell' anidride benzoica. Riscaldai a bagno maria in un matraccino un miscuglio di difenildiammidomonossibenzolo e di anidride benzoica in eccesso per circa due ore. La base si sciolse completamente a caldo nell'anidride fusa e dopo il raffreddamento la massa si rapprese in una densa poltiglia rosso-bruna, che fu lavata ripetutamente con etere. La parte insolubile in etere era costituita da una polvere cristallina gialla, che sciolse in alcool bollente dopo averla lavata con alcool freddo. Per raffreddamento della soluzione alcoolica si separarono dei magnifici cristalli aghi-formi sottilissimi di un bel colore giallo canarino.

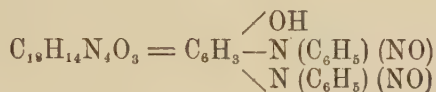
La sostanza disseccata prima nel vuoto, e poi in una stufa a 100° diede all'analisi i risultati seguenti :

- I. gr. 0,2138 di sostanza fornirono gr. 0,1066 di acqua, e grammi 0,6209 di anidride carbonica.  
 II. gr. 0,2534 di sostanza diedero gr. 0,1205 di acqua e gr. 0,7366 di anidride carbonica.

|                       | calcolato | trovato % |       |
|-----------------------|-----------|-----------|-------|
|                       |           | I.        | II.   |
| $\text{C}_{32} = 384$ | 79,34     | 79,18     | 79,27 |
| $\text{H}_{28} = 24$  | 4,96      | 5,51      | 5,27  |
| $\text{N}_2 = 28$     | 5,78      | —         | —     |
| $\text{O}_3 = 48$     | 9,92      | —         | —     |
| 484                   | 100,00    |           |       |

Il dibenzoildifenildiammidoossibenzolo si fonde a 184-185°; è poco solubile a freddo nei veicoli ordinari, facilmente solubile a caldo; si scioglie anche negli alcali bollenti e nell'acido solforico conc. a freddo.

*Dinitrosodifenildiammidomonossibenzolo*



Questo dinitrosoderivato si può ottenere per l'azione dell'acido nitroso sulla difenildiammidomonossibenzina, seguendo il metodo ordinario. Sciolsi la base in alcool e dopo il raffreddamento agguinsi alla soluzione acido cloridrico, indi la quantità calcolata di nitrito sodico sciolto in acqua; il liquido si colorò istantaneamente in bruno. Dopo alcune ore si separò una polvere bruna amorfa che fu filtrata e lavata prima con acqua sul filtro e poi con alcool bollente per circa mezz'ora in un matraccio unito ad un refrigerante ascendente, e ciò perchè coll'etere non riuscì ad eliminare la materia resinosa. La sostanza rimasta indisciolta nell'alcool bollente era una polvere rossastra affatto insolubile nei solventi ordinari; essa si sciolse però in acido acetico glaciale bollente, dal quale cristallizzò, per raffreddamento, in forma di aghi sottilissimi di color rosso chiaro.

Dopo ripetute cristallizzazioni analizzai la sostanza ed ottenni i risultati seguenti:

- I. gr. 0,2324 di sostanza fornirono gr. 0,5515 di anidride carbonica e gr. 0,0912 di acqua.  
 II. gr. 0,2116 di sostanza diedero 32,7 c.c. di azoto alla temperatura di 21 ed a 727 mm. di pressione.

|                       | calcolato | trovato % |       |
|-----------------------|-----------|-----------|-------|
|                       |           | I.        | II.   |
| $\text{C}_{18} = 216$ | 64,68     | 64,71     | —     |
| $\text{H}_{14} = 14$  | 4,19      | 4,36      | —     |
| $\text{N}_4 = 56$     | 16,77     | —         | 16,81 |
| $\text{O}_3 = 48$     | 14,36     | —         | —     |
|                       | <hr/> 334 |           |       |
|                       | 100,00    |           |       |

Questo nitrosoderivato, riscaldato fino a  $250^{\circ}$ , non fonde, ma si annerisce; è quasi insolubile, come già dissi, nell'alcool, nell'etere e nel benzolo bollenti; è solubile a freddo nell'acido solforico concentrato; la soluzione non ha un colore caratteristico.

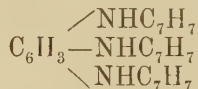
#### RICAPITOLAZIONE

La floroglucina reagisce molto energicamente con la p-toluidina e con l'anilina, dando origine a composti analoghi a quelli che si formano per l'azione delle ammine aromatiche sui fenoli monovalenti e bivalenti.

Riscaldando la floroglucina con un eccesso di p-toluidina o di anilina in tubi chiusi a  $200-210^{\circ}$  per circa otto ore si ottengono derivati che al posto dei tre ossidrili della floroglucina contengono i resti basici

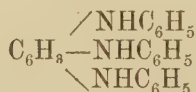


1.



#### *Tri-p-toliltriamidobenzolo*

2.

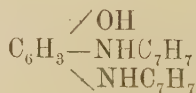


#### *Trifeniltriamidobenzolo*

Il rendimento è identico per le due sostanze ed ammonta a circa 40 % della quantità teorica; esso non aumenta operando in presenza di sostanze disidratanti.

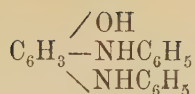
Altri prodotti si ottengono riscaldando direttamente a  $140-150^{\circ}$  un miscuglio di floroglucina e di p-toluidina od anilina in quantità corrispondenti esattamente ad una molecola della prima per due molecole delle seconde; in queste condizioni entrano in reazione soltanto due ossidrili del triossibenzolo e si formano perciò i seguenti monossiderivati:

3.



#### *Ditolildiammidomonossibenzolo*

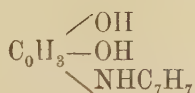
4.



*Difenildiammidomonossibenzolo*

Anche queste reazioni danno in entrambi i casi un rendimento del 40 %.

Furono inoltre istituite delle esperienze per tentare di ottenere un biossiderivato :



ma non si potè raggiungere lo scopo; anche operando ad una temperatura di 70-80° ed in presenza di un grande eccesso di floroglucina si formò sempre il monossiderivato  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})_2$ .

Tanto i prodotti trisostituiti come i monossiderivati si comportano come basi deboli, ed i loro sali sono decomposti più o meno facilmente dall'acqua; gli ossiderivati hanno contemporaneamente un carattere fenico.

Tutte queste sostanze reagiscono con grande facilità coi cloruri acidi e colle anidridi alla temperatura del b. m. ed altrettanto facilmente reagiscono a freddo con acido nitroso, fornendo dei derivati ben caratterizzati.

Mi sembra utile riassumere le principali proprietà delle singole basi descritte e dei loro derivati; chiuderò poi il lavoro con alcune considerazioni teoretiche.

*I. Tritoliltriainmidobenzolo*



~ Cristallizza dall'alcool in forma di aghi sottili incolori, fusibili a 186-187°; si scioglie facilmente a caldo nell'alcool, nell'etere e nel benzolo, poco a freddo; è insolubile negli alcali, con acido sol-

forico concentrato e nitrito potassico si ha una colorazione verde nerastra.

|                         | derivati:                                                                                                                                                  | punto di fusione |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Cloridrati:             | $\left\{ \begin{array}{l} a) \text{ C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3.\text{HCl} \\ b) \text{ C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3.2\text{HCl} \end{array} \right.$ | —                |
|                         |                                                                                                                                                            | —                |
| Cloroplatinato:         | $(\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3)_2.\text{H}_2\text{PtCl}_6$                                                                                         | —                |
| Derivato triacetilico:  | $\text{C}_{27}\text{H}_{24}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{N}_3$                                                                                     | 192-193°         |
| Derivato tribenzoilico: | $\text{C}_{27}\text{H}_{24}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3\text{N}_3$                                                                                     | 281-282°         |
| Derivato trinitroso:    | $\text{C}_{27}\text{H}_{24}(\text{NO})_3\text{N}_3$                                                                                                        | 233-234°         |

Il cloridrato *a*) è una polvere apparentemente amorfa, rossastra; quello *b*) si presenta in forma di aghi gialli; entrambi si decompongono con un eccesso di acqua alla temperatura ordinaria. — Il cloroplatinato vien decomposto dall'acqua soltanto a caldo. — Il derivato triacetilico cristallizza dall'alcool in tavolette bianche microscopiche; è insolubile in acqua, in etere e negli alcali. — Il composto benzoilico si separa dalla soluzione alcoolica in forma di polvere bianca; esso è poco solubile. Il derivato trinitroso si presenta in forma di aghi bruni, la sua soluzione in acido solforico conc. è verde nerastra.

## II. *Ditolildiammidomonossibenzolo*



Cristallizza da un miscuglio di etere e di ligroina in forma di aghi incolori, fusibili a 120-121°; all'aria questa sostanza diventa bruna dopo poco tempo; essa è molto solubile in etere, in alcool ed in benzolo, poco solubile negli acidi e negli alcali. Con acido solforico conc. e nitrito potassico dà una soluzione rossastra.

|                         | Derivati:                                                                      | punto di fusione |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Sale di platino:        | $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}.\text{PtCl}_4$                   | —                |
| Derivato biacetilico:   | $\text{C}_{20}\text{H}_{18}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{N}_2\text{O}$ | 128-129°         |
| Derivato tribenzoilico: | $\text{C}_{20}\text{H}_{17}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3\text{N}_2\text{O}$ | 262-264°         |
| Derivato binitroso:     | $\text{C}_{20}\text{H}_{18}(\text{NO})_2\text{N}_2\text{O}$                    | non fonde a 260° |

Il sale di platino costituisce delle pagliette splendenti di colore

bronzeo e si decompone con acqua bollente. — Il composto biacetilico si presenta in forma di prismi incolori microscopici; è inoltre solubile in alcool ed in benzolo; quasi insolubile in etere. — Il composto tribenzoilico costituisce delle tavolette microscopiche, lucenti ed incolore. — Il derivato dinitroso forma degli aghi rosso bruni, poco solubili.

### III. *Trifeniltriammadobenzolo.*



Cristallizza dall'alcool in forma di aghi incolori sottilissimi, fusibili a 193°; è insolubile in acqua e negli alcali, solubile in etere a freddo, facilmente solubile a caldo in alcool ed in benzolo. Con acido solforico conc. e tracce di nitrito potassico dà una soluzione rossastra che diventa bruna per un eccesso di nitrito.

| Derivati :                                           | punto di fusione |
|------------------------------------------------------|------------------|
| Cloridrato: $C_{24}H_{21}N_3.HCl$                    | —                |
| Cloroplatinato: $(C_{24}H_{21}N_3)_2.H_2PtCl_6$      | —                |
| Derivato triacetilico: $C_{24}H_{18}(C_2H_3O)_3N_3$  | 172-173°         |
| Derivato tribenzoilico: $C_{24}H_{18}(C_7H_5O)_3N_3$ | non fonde a 350° |
| Derivato trinitroso: $C_{24}H_{18}(NO)_3N_3$         | 264-265°         |

I due sali si presentano in forma di una polvere gialla apparentemente amorfa; entrambi vengono decomposti dall'acqua bollente. — Il composto acetilico si separa dalla soluzione alcoolica in forma di aghi microscopici. — Il derivato benzoilico cristallizza da un miscuglio di alcool e benzolo anche in aghi sottilissimi; è una sostanza pochissimo solubile nei solventi ordinari. — Il derivato trinitroso è anche pochissimo solubile; cristallizza dall'alcool in aghi di colore bruno; con acido solforico conc. esso dà una soluzione verde-nerastro alla luce riflessa e rosso-bruna alla luce di magnesio.

### IV. *Difenildiammidomonossibenzolo.*



Questa sostanza cristallizza da un miscuglio di etere e di li-

groina in forma di aghi sottili fusibili a 94-95°; si scioglie facilmente a freddo in etere, alcool e benzolo; pochissimo nell'acqua bollente. È solubile anche negli alcali. Con acido solforico conc. e nitrito sodico dà una colorazione azzurra, che diventa rosso bruna per un eccesso di nitrito.

|                        | Derivati :                      | punto di fusione |
|------------------------|---------------------------------|------------------|
| Cloridrato:            | $C_{18}H_{16}N_2O \cdot 2HCl$   | —                |
| Sale di platino:       | $C_{18}H_{16}N_2O \cdot PtCl_4$ | —                |
| Derivato biacetilico:  | $C_{18}H_{14}(C_2H_3O)_2N_2O$   | 149-150°         |
| Derivato dibenzoilico: | $C_{18}H_{14}(C_7H_5O)_2N_2O$   | 184-185°         |
| Derivato dinitroso:    | $C_{18}H_{14}(NO)_2N_2O$        | non fonde a 250° |

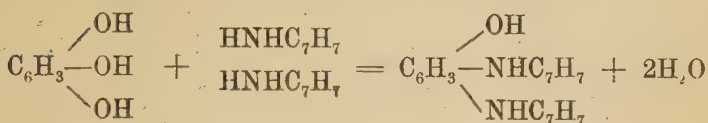
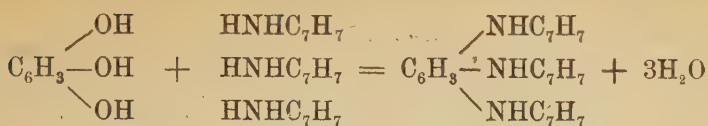
Il cloridrato, polvere giallo bruna, si decompone con acqua bollente. — Il sale di platino si presenta in forma di laminette splendenti di color giallognolo. — Il derivato biacetilico è una polvere bianca, che cristallizza lentamente da un miscuglio di etere e ligroina; si scioglie negli alcali. — Il derivato benzoilico è costituito da bei cristalli aghiiformi di color giallo canarino, solubili anche negli alcali. — Il composto binitroso è quasi insolubile nei solventi ordinari; cristallizza dall'acido acetico glaciale in forma di aghi di color rosso chiaro.

---

Da quanto ho esposto fin qui risulta anzitutto che la floroglucina reagisce con le ammine aromatiche con maggiore energia dei fenoli bivalenti, i quali alla lor volta reagiscono più facilmente di quelli monovalenti. Ciò prova che il numero degli ossidrili esercita realmente un'influenza sull'andamento della reazione fra i fenoli e le ammine.

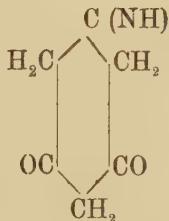
Inoltre il modo di formazione, le proprietà dei nuovi derivati della floroglucina e specialmente la facilità con cui essi forniscono dei derivati acetilici, benzoilici e nitrosi parlano, secondo me, a sufficienza in favore della costituzione loro assegnata. Le reazioni fra la floroglucina e la p-toluidina e l'anilina avvengono indub-

biamente nel senso indicato dalle seguenti equazioni :

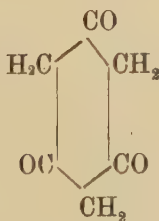


e perciò la floroglucina si comporta verso le ammine non come un chetone, ma come un vero fenolo.

A. Baeyer sembra essere di opinione contraria riguardo al comportamento della floroglucina con l'ammoniaca. Nella sua interessante memoria (1) sulla triossima della floroglucina egli, enumerando i casi in cui la floroglucina si comporta ora come un fenolo, ora come un chetone, attribuisce alla florammia, ottenuta da Hlasiwetz per l'azione dall'ammoniaca sulla floroglucina, questa formola :



secondo la quale la florammia deriverebbe dalla floroglucina secondaria;



e dovrebbe essere considerata come un imidodichetoessametilene.

(1) Berichte ecc. t. XIX, pag. 159.

Questa ipotesi sembra essere però in contraddizione coi risultati delle mie esperienze. Data la completa analogia fra il comportamento dell' ammoniaca e quello delle ammoniache sostituite, si dovrebbe piuttosto ammettere che anche la floramina sia un derivato della floroglucina terziaria, cioè del triossibenzolo.

Nuove ricerche sull' azione dell' ammoniaca sulla floroglucina e lo studio completo dei prodotti che risulterebbero, potrebbero, forse, sciogliere definitivamente il problema della costituzione della floramina.







